

1/5/1
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012935467 **Image available**

WPI Acc No: 2000-107314/200010

XRAM Acc No: C00-032483

Quaternary ammonium salts made by reacting a triglyceride with a diamine
and quaternising with a benzyl halide are used as biocides

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK); COGNIS DEUT GMBH (COGN-N)

Inventor: BIGORRA J; BONASTRE GILABERT N; PI SUBIRANA R; BIGORRA LLOSAS J

Number of Countries: 019 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

DE 19829743	A1	20000105	DE 1029743	A	19980703	200010 B
-------------	----	----------	------------	---	----------	----------

WO 200001235	A1	20000113	WO 99EP4391	A	19990624	200011
--------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): DE 1029743 A 19980703

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19829743	A1	7	A01N-033/14		
-------------	----	---	-------------	--	--

WO 200001235	A1	G	A01N-037/20		
--------------	----	---	-------------	--	--

Designated States (National): US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU
MC NL PT SE

Abstract (Basic): DE 19829743 A1

NOVELTY - Use of quaternary ammonium salts of formula (I) as
biocides.

DETAILED DESCRIPTION - Use of quaternary ammonium salts of formula

(I):

R1=linear or branched, saturated or unsaturated acyl residue with
6-22 C;

R2, R3 and R4 each independently=H or 1-4 C alkyl residue which is
optionally substituted by OH;

A=1-6 C linear or branched alkylene group;

X=halide.

as biocides.

USE - For the preparation of aqueous or aqueous/alcoholic
disinfectant concentrates with a solids content of 30-70 (50) wt. %,
for dilution by the user to a concentration of 10-1,000 (100) ppm.

ADVANTAGE - The (I) exhibit improved resistance to discoloration
and thickening of liquid concentrates upon storage, improved
microbiocidal activity and better biodegradability in effluent water
treatment plants in comparison to prior art quaternary ammonium salt
biocides.

pp; 7 DwgNo 0/0

Title Terms: QUATERNARY; AMMONIUM; SALT; MADE; REACT; QUATERNISED; BENZYL;
HALIDE; BIOCID

Derwent Class: A25; A97; C03; D22; E16; E19

International Patent Class (Main): A01N-033/14; A01N-037/20

International Patent Class (Additional): A01N-037/26

File Segment: CPI

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 29 743 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
A 01 N 33/14

②① Aktenzeichen: 198 29 743.2
②② Anmeldetag: 3. 7. 1998
④③ Offenlegungstag: 5. 1. 2000

DE 198 29 743 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Pi Subirana, Rafael, Dr., Granollers, ES; Bonastre
Gilabert, Nuria, Dr., Barbera del Valles, ES; Bigorra,
Joaquin, Dr., Sabadell, ES

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verwendung von quartären Ammoniumsalzen als Biozide
⑤⑦ Vorgeschlagen wird die Verwendung von quartären Ammoniumsalzen der Formel (I),



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, A für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und X für Halogenid steht, als Biozide.

DE 198 29 743 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Desinfektionsmittel und antimikrobiellen Wirkstoffe und betrifft die Verwendung neuer quartärer Ammoniumsalze als Biozide sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Stand der Technik

- 10 Biozide, die auch als antimikrobielle Wirkstoffe bezeichnet werden, dienen der Bekämpfung von Mikroorganismen und finden daher vor allem als Desinfektionsmittel Verwendung. In der Praxis werden insbesondere kationische Tenside vom Typ der Tetraalkylammoniumsalze eingesetzt, wobei in der Regel zwei der Substituenten lange Alkylreste darstellen, während es sich bei den beiden anderen um Methylgruppen handelt. Die beabsichtigte Wirksamkeit gegenüber Keimen kann jedoch im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit der Stoffe ein Problem darstellen, da die genannten Kationenside auch die Mikroorganismen in der Kläranlage abtöten können. Ein weiteres Problem besteht darin, daß die wäßrigen oder alkoholischen Konzentrate im Laufe der Zeit eindicken und sich dunkel verfärben.

15 In diesem Zusammenhang sei auf die Patentschrift US 4.275.055 verwiesen, aus der die Umsetzung von Fettsäureamidopropyl-N,N-dimethylamin mit Benzylchlorid bekannt ist.

- 20 Aus diesem Grunde besteht ein besonderes Interesse an kationischen Tensiden, die zwar über eine mindestens vergleichbare antimikrobielle Aktivität verfügen, jedoch unter den Bedingungen in einer Kläranlage rascher biologisch abgebaut werden. Des weiteren sollten sie in Form ihrer wäßrigen oder wäßrig/alkoholischen Konzentrate eine bessere Farb- und Lagerstabilität aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

- 25 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von quartären Ammoniumsalzen der Formel (I).



- 35 in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R², R³ und R⁴ unabhängig von einander für Wasserstoff, einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, A für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und X für Halogenid steht, als Biozide.

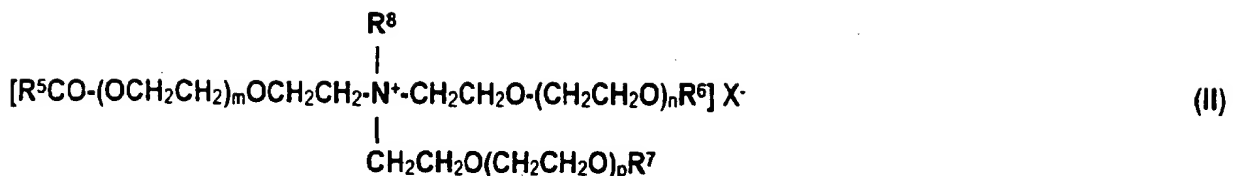
- 40 Überraschenderweise wurde gefunden, daß Benzylammoniumsalze auf Basis von Fettsäureamidoaminen im Vergleich mit entsprechenden Verbindungen auf Basis von Fettaminen bei vergleichbarer, tendenziell sogar besserer mikrobizider Wirkung eine deutlich günstigere biologische Abbaubarkeit aufweisen. Wäßrige Konzentrate mit 30 bis 50 Gew.-% Feststoffgehalt erweisen sich zudem als besonders farb- und lagerstabil. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Salze zu günstigeren Herstellungskosten zur Verfügung gestellt werden können. Vorzugsweise werden quartäre Ammoniumsalze der Formel (I) eingesetzt, in der R¹CO für einen linearen, gesättigten Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, R³ und R⁴ für Methyl, A für einen Propylenrest und X für Chlorid steht.

Glycerin

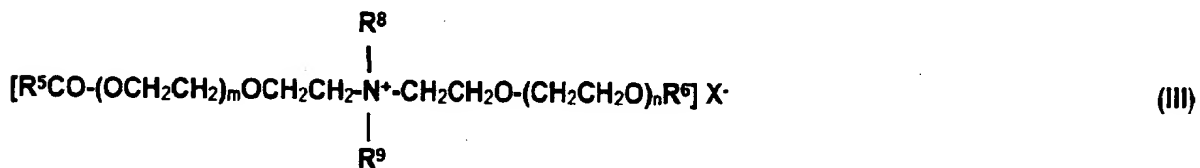
- 50 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden den quartären Ammoniumsalzen geringe Mengen, d. h. 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 und insbesondere 8 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die Salze – Glycerin zugesetzt. Dieser Zusatz verbessert die Löslichkeit der Salze in polaren Formulierungen und verbessert zugleich deren biozide Wirksamkeit.

Esterquats

- 55 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die quartären Ammoniumsalze der Formel (I) zusammen mit anderen kationischen Tensiden vom Typ der Esterquats eingesetzt werden. Unter der Bezeichnung Esterquats werden im allgemeinen quaternisierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstanden. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Internationale Patentanmeldung WO 91/01295 (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaternisiert. Aus der Deutschen Patentschrift DE-C1 4308794 (Henkel) ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Quaternisierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R. Puchta et al. in Tens.Surf.Det., 30, 186 (1993), M. Brock in Tens.Surf.Det. 30, 394 (1993), R. Lagerman et al. in J. Am.OilChem. Soc., 71, 97 (1994) sowie LShapiro in Cosm.Toil. 109, 77 (1994) erschienen. Die quaternisierten Fettsäuretriethanolaminestersalze folgen der Formel (II).



in der R^5CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^5CO , R^8 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe, m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische C₈-Vorlaufettsäuren eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1, 2 : 1 bis 2, 2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischen Vorlaufettsäuren ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (I) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R^5CO für einen Acylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^6 für R^5CO , R^7 für Wasserstoff, R^8 für eine Methylgruppe, m , n und p für 0 und X für Methylsulfat steht. Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (III) in Betracht.



in der R^5CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^6 für Wasserstoff oder R^5CO , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (IV) zu nennen.



in der R^5CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^6 für Wasserstoff oder R^5CO , R^8 , R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (II) genannten Beispiele auch für die Esterquats der Formeln (III) und (IV). Im Sinne der Erfindung können die quartären Ammoniumsalze und die Esterquats im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 90 : 10, vorzugsweise 25 : 75 bis 75 : 25 und insbesondere 40 : 60 bis 60 : 40 eingesetzt werden. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß Mischungen der beiden Stoffgruppen eine synergistische Wirksamkeit gegen eine Vielzahl von Keimen aufweisen und eine verbesserte Lagerstabilität aufweisen.

Biozide Amine und Amide

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die quartären Ammoniumsalze zusammen mit bioziden Aminen und/oder Amiden eingesetzt werden. Geeignete biozide Amine stellen Tetraalkylammoniumverbindungen dar, von denen ein oder zwei Reste für eine lineare Alkylgruppe mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, zwei oder drei Reste für gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und ein weiterer Rest für eine Benzylgruppe stehen kann. Die quartären Verbindungen liegen üblicherweise als Halogenide oder Methosulfate vor. Typische Beispiele sind Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Lauryltrimethylammoniumchlorid. Geeignete biozide Amide erhält man beispielsweise durch Kondensation von N-substituierten Propylendiaminen mit 2-Aminoglutar säureestern. Derartige Produkte sind unter der Marke Glucoprotamin® im Handel. Im Ammoniumsalze und die bioziden Amine bzw. Amide ebenfalls im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 90 : 10, vorzugsweise 25 : 75 bis 75 : 25 und insbesondere 40 : 60 bis 60 : 40 eingesetzt werden. Die

Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß Mischungen auch dieser beiden Stoffgruppen eine synergistische Wirksamkeit gegen eine Vielzahl von Keimen aufweisen und eine verbesserte Lagerstabilität aufweisen.

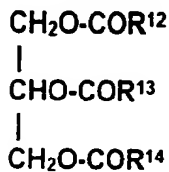
Tenside

In manchen Fällen kann es vorteilhaft sein, die quartären Ammoniumsalzen zusammen mit Emulgatoren einzusetzen, insbesondere dann, wenn die Endformulierungen überwiegend unpolare Bestandteile enthalten. Für diesen Einsatzzweck kommen insbesondere nichtionische, amphotere bzw. zwitterionische Tenside in Frage, da diese mit den kationischen Bioziden keine unlöslichen Salze bilden und zudem in einigen Fällen ebenfalls geringe mikrobizide Eigenschaften haben bzw. diese wenigstens günstig beeinflussen. Typische Beispiele für geeignete nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologverteilung aufweisen. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycolether, insbesondere Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyloligoglycoside und Betaine sowie deren Gemische eingesetzt. Die Einsatzmenge der Tenside ist an sich unkritisch und richtet sich einzig nach der gewünschten emulgierenden Wirkung. In der Regel setzt man Mengen von 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 100 und insbesondere 50 bis 75 Gew.-% - bezogen auf die quartären Ammoniumsalze - ein.

Herstellverfahren

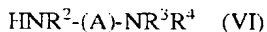
Wie schon oben erläutert, führt der Zusatz von Glycerin zu einer verbesserten Löslichkeit der Salze und einer Steigerung der mikrobiziden Wirksamkeit. Es ist daher empfehlenswert, den Zubereitungen entweder das Glycerin nachträglich zuzusetzen oder quartäre Ammoniumsalze einzusetzen, die schon entsprechende Mengen Glycerin herstellungsbedingt enthalten. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von quartären Ammoniumsalzen, welches sich dadurch auszeichnet, daß man

(a) Triglyceride der Formel (V),



(V)

in der R^{12}CO , R^{13}CO und R^{14}CO unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit Diaminen der Formel (VI) kondensiert,



in der R^2 , R^3 und R^4 wie oben angegeben unabhängig voneinander für gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierte Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome und A für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und
(b) die resultierende Mischung aus Fettsäureamidoaminen und Glycerin in an sich bekannter Weise mit einem Benzylhalogenid quaterniert.

Triglyceride, die für diesen Zweck als Ausgangsstoffe in Betracht kommen, leiten sich von den gleichen Fettsäuren ab, die man auch direkt mit den Diaminen kondensieren und dann quaternieren kann. Typische Beispiele sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese oder als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Vorzugsweise werden Triglyceride auf Basis von linearen gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Die Triglyceride können synthetisch hergestellt werden, es ist jedoch auch möglich, entsprechend vorgereinigte und gegebenenfalls gehärtete natürliche Fette und Öle, vorzugsweise Kokosöl, Palmöl, Palmkernöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Olivenöl, Rindertalg und dergleichen einzusetzen. Als Diaminkomponente ist Dimethylaminopropylamin (DAPA) besonders bevorzugt. Die Kondensation kann dabei in an sich bekannter Weise unter Rückfluß und Auskiesung gebildeten Kondensationswassers durchgeführt werden, wobei man in der Regel die Fettsäurekomponente in geringem Überschuß vorlegt. Die anschließende Quaternierung wird vorzugsweise in alkoholischer Lösung mit einem geringen Unterschluß an Benzylhalogenid durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen quartären Ammoniumsalze kommen als wäßrige oder wäßrig/alkoholische Konzentrate mit Feststoffgehalten im Bereich von 30 bis 70 und vorzugsweise um 50 Gew.-% in den Handel und werden üblicherweise vom Verbraucher auf die Anwendungskonzentration im Bereich von 10 bis 1000 und insbesondere ca. 100 ppm verdünnt. In dieser Menge erweisen sich die Zubereitungen gegenüber Mikroorganismen als außerordentlich wirksam. 5

Beispiele

Beispiel 1

10

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurde eine Mischung aus 255 g (0,78 mol) eines Amidierungsproduktes aus gehärteter Kokosfettsäure und Dimethylaminopropylamin (DAPA) vorgelegt und auf 55°C erwärmt. Anschließend wurden innerhalb von 30 min 94,5 g (0,75 mol) Benzylchlorid zugetropft und die Mischung weitere 4 h bei 65°C gerührt. Das quartäre Benzylammoniumsalz wurde als gelblich gefärbte wäßrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% erhalten. 15

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 255 g des Amids, 94,5 Benzylchlorid und 5 g Glycerin wiederholt. Das quartäre Benzylammoniumsalz wurde als gelblich gefärbte wäßrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% erhalten. 20

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 255 g eines glycerinhaltigen Amids, welches man zuvor durch Umamidierung von gehärtetem Kokosöl mit DAPA erhalten hatte, und 94,5 g Benzylchlorid wiederholt. Das quartäre Benzylammoniumsalz wurde wiederum als gelblich gefärbte wäßrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% erhalten. 25

Prüfung der keimtötenden Wirkung im quantitativen Suspensionstest

30

Testlösungen gemäß Tabelle 1 mit einem Aktivsubstanzgehalt von 42 Gew.-% wurden mit Wasser auf eine Anwendungskonzentration von 100 ppm verdünnt. Die antimikrobielle Wirksamkeit wurde in einem quantitativen Suspensionstest in Anlehnung an die Richtlinien für die Prüfung und Bewertung chemischer Desinfektionsverfahren der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM) gegen den Bakterienstamm *Pseudomonas aeruginosa* geprüft. Dazu wurden jeweils 10 ml der in Hartwasser (17°d) zugesetzten Wirkstoffkombination mit 0,1 ml einer Keimsuspension (ca. 108 bis 109 Keime pro ml) bei 20°C vermischt. Nach einer Einwirkungszeit von 5, 15, 30 und 60 min wurden jeweils 1 ml dieser Mischungen in jeweils 10 ml einer wäßrigen Enthemmungslösung, enthaltend 3,0 Gew.-% Tween® 80, 30,0 Gew.-% Saponin, 0,1 Gew.-% Histidin und 0,1 Gew.-% Cystein gegeben. Von diesen Proben und weiteren 1 : 10 Verdünnungsstufen wurden jeweils 0,1 ml auf Casein-Soja-Agarplatten aufgebracht. Nach Bebrüten dieser Subkulturen (48 h bei 30°C) wurde die Anzahl der vermehrungsfähigen Keime ermittelt. Zum Vergleich wurden wäßrige Lösungen der Einzelkomponenten und wirkstoffreies Wasser unter den gleichen Bedingungen getestet. Der Logarithmus der Differenz zwischen Wirkstoffansatz und Negativkontrolle wird in der Tabelle 1 als Reduktionsfaktor angegeben (Prozentangaben als Gew.-%). Die Beispiele 4 bis 10 sind erfindungsgemäß, Beispiel V1 dient zum Vergleich. 35 40

Lagerstabilität

45

Die Lagerstabilität der konzentrierten Zubereitungen gemäß Tabelle 1 wurde über einen Zeitraum von 30 Tagen beurteilt, während dem die Lösungen bei 40°C in farblosen Flaschen bei Tageslicht gelagert wurden. Die Stabilität wurde subjektiv bestimmt; dabei bedeuten in Tabelle 1:

50

- ⊙ keine Verfärbung bzw. Viskosität bleibt konstant,
- leichte Verfärbung bzw. leichter Anstieg der Viskosität,
- ▲ starke Verfärbung.

55

60

65

Tabelle 1

Reduktionsfaktor und Lagerstabilität (Mengenangaben als Gew.-%)

5	Komponenten	4	5	6	7	8	9	10	V1
	Kokosfettsäureamidopropyl-N,N,N-dimethylbenzyl Ammoniumchlorid (gem. Beispiel 1)	25	25	20	20	20	25	25	-
10	Dodecylbenzyl dimethylammoniumchlorid	-	-	-	-	-	-	-	25
	Methylquaternierter Caprinsäuretriethanolaminester, Methosulfat	-	-	5	-	-	-	-	-
15	Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid	-	-	-	5	-	-	-	-
	Glucoprotamin ¹⁾	-	-	-	-	5	-	-	-
	Kokosfettalkohol+4EO	-	-	-	-	-	10	-	-
20	Kokosamidopropylbetain	-	-	-	-	-	-	10	-
	Glycerin	-	5	-	-	-	-	-	-
	Wasser	ad 100							
25	Reduktionsfaktor								
	- nach 5 min	5,7	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	5,3
	- nach 15 min	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	5,7
30	- nach 30 min	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	5,7
	- nach 60 min	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3	>6,3
	Farbstabilität	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	▲
35	Lagerstabilität	○	○	☉	☉	☉	☉	☉	○

1) Amidierungsprodukt eines N-substituierten Propylendiamins mit 2-Aminoglutarinsäure

Patentansprüche

1. Verwendung von quartären Ammoniumsalzen der Formel (I),



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R², R³ und R⁴ unabhängig von einander für Wasserstoff, einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, A für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und X für Halogenid steht, als Biozide.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man quartäre Ammoniumsalze der Formel (I) einsetzt, in der R¹CO für einen linearen, gesättigten Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, R³ und R⁴ für Methyl, A für einen Propylenrest und X für Chlorid steht.

3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die quartären Ammoniumsalze zusammen mit Glycerin einsetzt.

4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die quartären Ammoniumsalze zusammen mit Esterquats einsetzt.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die quartären Ammoniumsalze zusammen mit weiteren bioziden Aminen und/oder Amiden einsetzt.

6. Verwendung nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die quartären Ammoniumsalze einerseits und die Esterquats und/oder bioziden Amine bzw. Amide andererseits im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 90 : 10 einsetzt.

7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die quartären

Ammoniumsalze zusammen mit nichtionischen oder amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden einsetzt.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als nichtionische Tenside Fettalkoholpolyglycolether, Alkyloligoglucoside und/oder Betaine einsetzt.

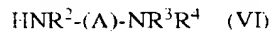
9. Verwendung nach den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tenside in Mengen von 5 bis 200 Gew.-% – bezogen auf die quartären Ammoniumsalze – einsetzt.

10. Verfahren zur Herstellung von quartären Ammoniumsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man
(a) Triglyceride der Formel (V),



(V)

in der R^{12}CO , R^{13}CO und R^{14}CO unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit Diaminen der Formel (VI) kondensiert,



in der R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierte Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome und A für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und

(b) die resultierende Mischung aus Fettsäureamidoaminen und Glycerin in an sich bekannter Weise mit einem Benzylhalogenid quaterniert.

- Leerseite -